

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-140648

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
C 0 8 F 2/44	MD Y			
G 0 2 B 1/04		7724-2K		
5/20	1 0 1	8507-2K		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求 未請求 請求項の数 2	O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-289147

(22) 出願日 平成5年(1993)11月18日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 堤 義高

山口県下松市東陽5丁目14番11号

(72) 発明者 上村 輝久

山口県防府市千日2丁目16番41-11号

(72) 発明者 村中 和昭

山口県新南陽市福川1丁目6番13号

(72) 発明者 長谷川 正積

山口県新南陽市政所1丁目17番11-3号

(54) 【発明の名称】 熱硬化型感光材料

(57) 【要約】

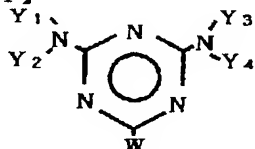
【目的】 液晶表示素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等の凹凸を利用する用途に用いられるパターン形成材料を提供する。

【構成】 ポリマー、感光剤、熱硬化剤及び溶媒からなる感光材料において、該ポリマーがポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、該感光剤が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、さらに加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することのできるメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤を含有し、かつ限定された組成の範囲内で使用することを特徴とする熱硬化型感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤、熱硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料において、該アルカリ可溶性樹脂がポリビニルフェノールからなり、該感光剤が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなり、さらに加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤が下記一般式 (1) に示される構造単位からなる硬化剤又は 4 官能以上の脂環式エポキシ系硬化剤から少なくとも 1 種以上選択されたものからなることを特徴とする熱硬化型感光材料。

【化 1】



(1)

〔式中、Wは-NY₅Y₆、{Y₅及びY₆はそれぞれ水素又は-CH₂OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)を示す。} 又はフェニル基を示し、Y₁ないしY₄はそれぞれ水素又は-CH₂OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)を示す。〕

【請求項 2】 感光剤が固形分に対して 15 ないし 30 重量%であり、熱硬化剤が固形分に対して 10 ないし 30 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化型感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途に使用可能な感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、高解像度なレジストパターンニングが可能で、かつ熱硬化後の耐薬品性に優れており、後処理工程に対する裕度、パターンの信頼性等を向上できる熱流動及び熱硬化した凹凸パターンに使用可能な感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途が種々提案され、実用化されてきている。カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルタ上に形成されるマイクロ集光レンズ材はその用途のひとつである。また、特開平 4-243226 号、特開平 5-34730 号に記載されているような液晶素子の反射板又は特開平 4-63351 号に記載されている薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等もパターンニング、その後の加熱時に流動及び硬化が起こる凹凸形状のパターンを利用できるものである。このように、種々の用途が提案されてきているが、要求特性は対象品目によって相違がある。高解像度なパターンを形成し、熱処理により流動及び硬化ができる点は共通であるが、硬化後の必要特性には異なる点が多い。例えば、マイクロ集光レン

ズの場合には、レンズ各々の形状が重要であり、集光能を最大限発揮できる流動形状が必要である。かつ、画素、絵素の面内での均一性が特に重要となる。マイクロレンズの不均一さは素子、絵素の不良率に直接影響を及ぼす。また、透明性、耐光性の良否も重視される。

【0003】 一方、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に関しては、通常、製造工程の中途段階で使用されるために、その前後にさらされる薬液との相性、後工程中の諸条件に対する安定性、例えば、耐熱性、耐薬品性に優れ、凹凸パターンの形状が変化しないことが重要な項目となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 例えば、半導体集積回路用ポジ型フォトリソグラフィレジストをマイクロレンズ材料として使用すると、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理によりマイクロ集光レンズが形成できる。しかしながら、このレンズの実用的な使用は不可能である。その理由は種々あるが、レンズ形成後、200℃程度の高温で再加熱すると、パターンが流れて引付く、透明性が極端に低下するといった問題点があげられる。一方、同様のポジ型フォトリソグラフィレジストを液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に適用しようとすると、再加熱時にパターンが流れて引付くこと及び熱硬化されていないために耐薬品性に極めて乏しくなること等により使用は不可能である。

【0005】 これらの問題を解決するために、先に我々は、透明性に優れたアルカリ可溶性樹脂、感光剤として 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐溶剤性を付与させる熱硬化剤、特にメラミン系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料を提供している (特開平 3-223702 号)。また、特開平 3-189604 号、特開平 3-282403 号、特開平 4-18758 号、特開平 4-18759 号、特開平 4-182650 号、特開平 4-352101 号、特開平 5-158232 号には、同様に、マイクロレンズ形成用材料の開示がある。これらの感光材料は、マイクロレンズ材としての使用のために開発されており、さらなる機能向上のための改良の余地は残されているものの、マイクロレンズ材としては充分使用可能である。しかしながら、熱硬化又は光硬化等による架橋を施しても、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に使用する場合には、使用される薬剤に対する耐性が不十分であり、膨潤、膜減り等の現象を引き起こし、信頼性、再現性のあるパターン形状が形成維持できない。

【0006】 一方、特開昭 60-39642 号、特開昭 60-263143 号には、アルカリ可溶性樹脂と光酸発生剤及びメラミン樹脂からなる感光材料の開示がある。これらの感光材料の特徴はパターンニングした際の矩形形状を維持できる耐熱パターンの形成にある。その使

用方法は、1) 露光、加熱、再露光、現像、2) 露光、現像、再露光、加熱が例示として記載されているが、露光時の潜像である矩形形状を維持するために、主に130℃以下の低温で加熱するように工夫されている。これらの特許からは、パターンニング後の加熱処理による熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する概念は予想すらできない。

【0007】従って、高解像度なレジストパターンが形成できる機能、パターンニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化が同時に引き起こされ、かつ熱硬化後の凹凸パターンが良好な耐薬品性を有する感光材料を開発するためには、新しい思想で、樹脂、感光剤、硬化剤を見出し、最適組成を選別する必要がある。

【0008】本発明の目的は、上記した問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は上記した必要な特性を充分満足する材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研究を重ねた結果、ベースポリマーとしてポリビニルフェノールを用い、かつナフトキノンジアジド系感光剤及び加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤からなり、かつ限定された組成の感光材料が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂がビニルフェノール重合体であり、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも1種以上選択された硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料である。

【0010】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のビニルフェノール重合体は、溶剤に可溶であり、皮膜形成可能であることが前提である。フェノール成分はアルカリ可溶性と硬化剤との硬化に働く。分子量に関しては、重量平均分子量で3000~17000が好ましく、この範囲内であれば充分なレジスト機能を有するアルカリ可溶性と熱硬化後の充分な耐薬品性とを合せ持つ樹脂となる。

【0012】本発明における感光剤としては、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

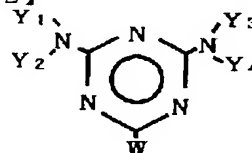
【0013】1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1, 3-ジ

ヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等をあげることができる。

【0014】本発明に用いられる熱硬化剤は特性を低下させなければ、特に限定するものではないが、その特性が極めて優れているのは下記一般式(1)で示すメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも1種以上選択された硬化剤である。

【0015】

【化2】



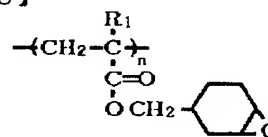
(1)

【0016】〔式中、Wは-NY₅Y₆。{Y₅及びY₆はそれぞれ水素又は-CH₂OZ（Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。）を示す。}又はフェニル基を示し、Y₁ないしY₄はそれぞれ水素又は-CH₂OZ（Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。）を示す。〕なお、前記一般式におけるZのアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等があげられる。

【0017】具体的には、メラミン系化合物としては、ヘキサメチロールメラミン及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン、部分メチロール化メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン部分メチロール化ベンゾグアナミン及びそのアルキル化体等があげられる。また、4官能以上の脂環式エポキシ系化合物としては、例えば、下記一般式(2)に示すオリゴマー、ポリマー、4官能脂環式エポキシ樹脂〔市販品、エポリド（商標）GT-400（ダイセル化学工業製）〕等があげられる。

【0018】

【化3】



(2)

【0019】〔式中、R₁は水素又はメチル基を示し、nは4以上の整数を示す。〕本発明における熱硬化剤として、メラミン系化合物及び／又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物を選択したのは、熱流動及び熱硬化がポリビニルフェノールとの限定された組成において最も効果的になるためである。

【0020】さらに、熱硬化剤として、特性を低下させ

ない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、脂肪族又は芳香族エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。

【0021】本発明の熱硬化型感光材料において樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内で種々変化させることが可能であるが、以下の範囲が好ましい。感光剤は固形分に対して15～30重量%、熱硬化剤は固形分に対して10～30重量%が良好である。この範囲内では、密着性、透明性、感度、解像度、熱流動、熱硬化が良好な安定した特性を保証できる。特に、熱硬化剤については、この範囲内で、熱流動による凹凸パターンの制御が容易になり、充分使用に耐える耐薬品性も有する。さらに、熱硬化剤は固形分に対して14～30重量%がより好ましく、この範囲内においては薬品に対する膨潤が全く認められず、後処理工程の間も非常に優れた特性を維持できる。これに対し、熱硬化剤が固形分に対して10重量%未満の場合には、熱流動による凹凸パターンの形成は可能であるが、充分な硬化が起こらないために耐薬品性を低下させるようになる。また、レジスト機能に相当するパターンニング時の現像残りであるスカムも多数存在するようになり、感光剤添加量の増大によるスカム発生防止を試みても感度低下という犠牲を払わなければならない。一方、熱硬化剤が固形分に対して30重量%を超える場合には、硬化は充分に達成できるが、パターンの熱流動の制御が困難になり、凹凸形状不良、リフローによるパターンの融着を引き起こすという問題点が生ずる。

【0022】本発明における熱硬化型感光材料に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるので好ましい。

【0023】ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で充分な熱硬化性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、イミダゾール化合物が使用できる。

【0024】具体的には、熱酸発生剤として、有機ハロゲン化合物、オニウム塩があげられ、各々、有機ハロゲン化合物ではトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩ではアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、(ジ、トリ)アリルスルホニウム塩等があげられる。

【0025】カルボン酸無水物としては、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物等の脂肪族酸無水物があげられ、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、

メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物があげられ、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリトリメリテート等の芳香族酸無水物があげられ、無水ヘット酸、テトラブプロモ無水フタル酸等のハロゲン系酸無水物があげられる。

【0026】カルボン酸としては、脂肪族酸無水物、脂環式酸無水物、芳香族酸無水物、ハロゲン系酸無水物の加水分解物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、イタコン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等があげられる。

【0027】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等があげられる。

【0028】本発明の熱硬化型感光材料は上記のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤から構成されるものであり、各々の材料の組み合わせに特徴がある。即ち、樹脂がポリビニルフェノールであり、最適な分子量範囲内の選択及び感光剤、硬化剤との最適な組み合わせで、充分なレジスト機能を有し、かつ充分な熱流動及び熱硬化を与えることが特徴になる。

【0029】感光剤は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用い、ポリビニルフェノールと混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。また、熱硬化剤は耐熱性、耐薬品性を付与するために必要である。特に、熱流動と同時に熱硬化を行うことができるため、工程上非常に有利になる。

【0030】本発明の熱硬化型感光材料は、樹脂、感光剤及び熱硬化剤を固形分が10～40重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノあるいはジアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等があげられる。これらの溶剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、シリコン系、アクリル系オリゴマー等の界面活性剤を添加することができる。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合することができる。

【0031】本発明の熱硬化型感光材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度に優れている。特に、パターン形成後にベーク処理を行うことによって、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンが形成できる。

【0032】本発明の熱硬化型感光材料を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法は特に限定するものではなく慣用の方法に従って行うことができる。また、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。例えば、まず、感光性樹脂溶液は本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤を溶剤に溶解し、濾過（例えば、0.1 μ m孔径程度のフィルターにて）によって不溶分を除去することにより調製される。感光性樹脂溶液をシリコンウエハー、ガラス等の基板上又はシリコンウエハー、ガラス上にハードベークした樹脂上にスピコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーアライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像、リンスすることによってレジストパターンを形成できる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ水溶液、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶

液を使用することができる。さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。塗布、ベーク、露光、現像、リンス等その他の手法は集積回路等を製造するためのレジストパターン形成における常法に従うことができる。

【0033】以上のようにしてレジストパターンは形成可能である。次に、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンは、形成したレジストパターンを、ホットプレート上又はコンベクションオープン中にて130～200℃、好ましくは150～200℃の所定温度、1～30分程度の所定時間加熱処理することによって形成できる。熱流動の凹凸形状及び耐薬品性付与のための熱硬化の程度等は設定条件により任意に選択することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0036】次に、シリコン基板上にレジスト溶液を回転塗布により、1.5 μ m厚のレジスト膜を作成し、90℃、90秒間ホットプレート上にてプリベークを行った。その後、g線縮小投影露光装置（DSW-6300A、GCA）にて露光し、0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。パターンニングは500mJ/cm²で0.7 μ mL/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0037】次に、得られた5 μ mL/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0038】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放

置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0039】実施例 2

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量 7900（ポリスチレン換算））60g、没食子酸メチルの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）15g、弗素系界面活性剤（住友スリー M 製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0040】その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.55% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.7\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0041】次に、得られた $5\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 170°C 、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0042】さらに、 170°C 、10 分間加熱後、 200°C 、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、 25°C メチルエチルケトンに 10 分、 25°C イソプロピルアルコールに 10 分、 40°C 硝酸に 5 分、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分、 25°C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0043】実施例 3

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量 7900（ポリスチレン換算））60g、没食子酸メチルの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリー M 製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0044】その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.52% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.8\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像し

たパターンに剥離は認められなかった。

【0045】次に、得られた $5\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 150°C 、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0046】さらに、 150°C 、10 分間加熱後、 200°C 、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、 25°C メチルエチルケトンに 10 分、 25°C イソプロピルアルコールに 10 分、 25°C キシレンに 10 分、 40°C 硝酸に 5 分、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分、 25°C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0047】実施例 4

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-4P、重量平均分子量 10800（ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリー M 製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0048】その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.60% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.8\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0049】次に、得られた $5\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 160°C 、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0050】さらに、 160°C 、10 分間加熱後、 200°C 、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、 25°C メチルエチルケトンに 10 分、 25°C イソプロピルアルコールに 10 分、 25°C キシレンに 10 分、 40°C 硝酸に 5 分、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分、 25°C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0051】実施例 5

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量 7900（ポ

リスチレン換算) 55 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、イミノ基型ブトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-1158) 20 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0052】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.75%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは500 mJ/cm²で0.8 μ m L/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0053】次に、得られた5 μ m L/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターン

の変形は認められなかった。
【0054】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0055】実施例6

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 50 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリード(商標) GT-400) 25 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0056】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.7%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは400 mJ/cm²で0.8 μ m L/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0057】次に、得られた5 μ m L/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パ

ターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0058】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0059】実施例7

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 60 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、多官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、サイクロマー(商標) M-100重合体、重量平均分子量5000(GPC測定値、ポリスチレン換算)) 15 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0060】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1000 mJ/cm²で0.8 μ m L/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0061】次に、得られた5 μ m L/Sパターンを180℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターン

の変形は認められなかった。
【0062】さらに、180℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0063】実施例8

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 52 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 24 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三

井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）12 g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリド（商標）GT-400）12 g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0064】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.6%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは600 mJ/cm^2 で0.8 $\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0065】次に、得られた5 $\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを160℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0066】さらに、160℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

【0067】比較例1

ヘキサメトキシメチロールメラミンを添加しない以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0068】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、200℃で加熱した際には、さらに流動が進み、初期の凹凸を維持できなかった。

【0069】また、耐薬品性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬すると溶解した。

【0070】比較例2

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））72 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）13 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）15 g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0071】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.6%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を試みたが、3000 mJ/cm^2 においてもパターンを解像できなかった。

一方、0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行うと、パターンは認められるが、5 $\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンにおいても現像残りが多数発生し、解像しているとはいえなかった。

【0072】比較例3

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））40 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）40 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20 g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製したところ、1ヶ月後には、感光剤の析出と思われる異物が多数発生した。

【0073】比較例4

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））45 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）20 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）35 g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0074】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは500 mJ/cm^2 で可能であったが、5 $\mu\text{mL}/\text{S}$ 以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。

【0075】比較例5

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））66.5 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）8.5 g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μm フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0076】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パター

ニングは $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0077】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 180°C 、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0078】さらに、 180°C 、10分間加熱後、 200°C 、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25°C メチルエチルケトンに10分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 40°C 硝酸に5分浸漬したところ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 100°C ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0079】比較例6

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-1P、重量平均分子量2000（ポリスチレン換算））60g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）15g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0080】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.45% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.7\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンは良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0081】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 150°C 、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0082】さらに、 150°C 、10分間加熱後、 200°C 、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、 25°C メチルエチルケトンに10分浸漬した場合に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤、 100°C ジクロロベンゼンに10分浸漬した場合に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤、 25°C ジメチルスルホキシドに5分浸漬した場合に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0083】比較例7

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-H-2P、重量平均分子量2000（ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエ

ステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0084】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.65% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、 $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.0\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することはできたが、スペース部には樹脂の残存と思われる現像残りが多数発生した。

【0085】比較例8

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））63.5g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）28g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-400）8.5g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0086】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.68% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンは良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0087】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 180°C 、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0088】さらに、 180°C 、10分間加熱後、 200°C 、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25°C メチルエチルケトンに10分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 100°C ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ $0.7\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 25°C ジメチルスルホキシドに5分浸漬したところ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0089】比較例9

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））40g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-400）35g、

弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0090】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。1.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは可能であったが、5μmL/S以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。また、現像時に硬化剤の残渣によると考えられる異物も多数確認できた。

【0091】比較例10

ビニルフェノール/メチルメタクリレート共重合体（共重合比1/1、重量平均分子量9000（GPC測定値、ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0092】凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬した場合に0.5μmの膨潤が認められた。

【0093】比較例11

ノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール共重合比10/7、重量平均分子量8000（GPC測定値、ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0094】凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、40℃硝酸に5分浸漬した場合に0.3μmの膨潤が認められた。

【0095】比較例12

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を2官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、セロキサイド（商標）2021）に変更した以外は実施例6と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0096】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、200℃で加熱した際にはパターンは若干流動し、凹凸形状が変化した。

【0097】200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、25℃メチルエチルケトンに10分浸漬した場合に0.5μmの膨潤、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬した場合に1.0μmの膨潤、25℃ジメチルスルホキシドに5分浸漬した場合に0.5μmの膨潤が認められた。

【0098】比較例13

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を3官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-300）に変更した以外は実施例6と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0099】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であり、200℃で加熱した際にもパターンの流動は認められなかった。

【0100】しかしながら、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、40℃硝酸に5分浸漬した場合に0.2μmの膨潤が認められた。

【0101】比較例14

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））64g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）28g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）4g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-400）4g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0102】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.7%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは3000mJ/cm²で1.5μmL/Sを解像することができた。

【0103】次に、得られた5μmL/Sパターンを180℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

【0104】さらに、180℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、25℃メチルエチルケトンに10分浸漬したところ0.5μmの膨潤が認められ、40℃硝酸に5分浸漬したところ0.5μmの膨潤が認められ、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.8μmの膨潤が認められた。

【0105】参考例1

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））68g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）12g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0106】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.52%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは2000mJ/cm²で1.0μmL/Sを解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0107】次に、得られた5μmL/Sパターンを170℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターン

の変形は認められなかった。

【0108】さらに、170℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ、0.3μmの膨潤が認められた。

【0109】参考例2

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））63g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-400）12g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商

* 標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0110】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.65%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1500mJ/cm²で1.0μmL/Sを解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0111】次に、得られた5μmL/Sパターンを170℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターン

の変形は認められなかった。

【0112】さらに、170℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められ、25℃ジメチルスルホキシドに5分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められた。

【0113】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、最適な分子量範囲のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、メラミン系又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤及び溶剤から構成され、かつ限定された組成の熱硬化型感光材料を用いるので、高感度かつ高解像度なレジストパターンが作成でき、パターンニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することができる。形成された凹凸パターンは耐熱性、耐薬品性等に優れた特性を有しているため、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等に用いられる材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
	7/40	5 0 2	7124-2H	
H 0 1 L 21/027				